[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01138425.5

[43]公开日 2002年8月7日

[11]公开号 CN 1362711A

[22]申请日 2001.11.9 [21]申请号 01138425.5

[30]优先权

[32]2001.1.5 [33]KR [31]669/01

[71]申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72]发明人 卢亨坤 金基昊

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 代理人 张元忠 杨九昌

权利要求书5页 说明书10页 附图页数2页

[54]发明名称 聚合物凝胶电解质、采用该聚合物凝胶电解质的锂电池,和生产这种电解质和电池的方法

[57]摘要。

具有一个阴极、一个阳极和插在阴极和阳极之间的隔膜的一种锂电池,其中隔膜是一种网状结构中含有聚合物凝胶电解质的绝缘树脂板,这种聚合物电解质是通过聚合含有式1所示的聚合物、式2所示的交联剂和由锂盐和非水性有机溶剂组成的电解液的聚合物电解质前体制备的:[式1][式2]其中x是0.1~0.6mol,y是0.1~0.8mol,z是0.1~0.8mol,R是含有1~6个碳原子的烷基,n是3~30的整数,而R'是氢或CH₃。

[1]

[式 2]

权利要求书

1. 一种聚合物凝胶电解质, 其通过聚合含有式 1 所示的聚合物、式 2 所示的交联剂和由锂盐和非水性有机溶剂组成的电解液的聚合物电解质前体而制备:

[式 1]

$$CH_2OCH_2CH=CH_2$$

$$--(CH_2CH_2O)_x$$

$$CH_2$$

$$CH_2$$

$$CH_2$$

$$CH_2$$

$$O(CH_2CH_2O)_2R$$

[式 2]

$$\begin{array}{ccc} R' & R' \\ H_2C = C & C = CH_2 \\ O = C - O(CH_2CH_2O) & C = O \end{array}$$

10

15

5

其中 x 是 $0.1 \sim 0.6 \text{mol}$, y 是 $0.1 \sim 0.8 \text{mol}$, z 是 $0.1 \sim 0.8 \text{mol}$, R 是含有 $1 \sim 6$ 个碳原子的烷基, n 是 $3 \sim 30$ 的整数, 而 R 是氢或 CH₈.

- 2. 根据权利要求 1 的聚合物凝胶电解质,其中式 1 所示的聚合物重均分子量为 5 000~2 000 000,基于 100 重量份的聚合物电解质前体,其含量为 2~10 重量份。
- 3. 根据权利要求 1 的聚合物凝胶电解质,其中式 2 所示的交联剂的重均分子量为 258~500 000,基于 100 重量份的聚合物电解质前体,其含量为 0.01~50 重量份.
- 4. 根据权利要求 1 的聚合物凝胶电解质,其中聚合物电解质前 20 体还含有作为交联剂的 N, N-(1, 4-亚苯基)二马来酰亚胺,基于 100 重量份的聚合物电解质前体,其含量为 0.01~50 重量份.
 - 5. 根据权利要求 1 的聚合物凝胶电解质,其中非水性有机溶剂选自碳酸异丙烯酯、碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯和碳酸乙烯酯的至少一种,锂盐选自 LiC104、LiBF4、LiPF6、

LiCF₃SO₃、LiN (CF₃SO₂) 2中的至少一种。

- 6. 根据权利要求 1 的聚合物凝胶电解质,其中电解液的含量,基于 100 重量份的聚合物电解质前体,为 40~98 重量份.
 - 7. 一种制备聚合物凝胶电解质的方法,包括以下步骤:
- (a-1)通过混合式 1 所示的聚合物、式 2 所示的交联剂和由锂 盐和非水性有机溶剂组成的电解液制备聚合物电解质前体:

[式 1]

$$CH_2OCH_2CH=CH_2$$

$$---(CH_2CH_2O)_X---(CH_2CHO)_Y--(CH_2CHO)_Z$$

$$CH_2$$

$$CH_2$$

$$O(CH_2CH_2O)_2R$$

10 [式 2]

5

$$H_2C = C$$
 $C = CH_2$
 $C = CH_2$
 $C = CH_2$

其中 x 是 0.1~0.6mol, y 是 0.1~0.8mol, z 是 0.1~0.8mol, R 是含有 1~6 个碳原子的烷基, n 是 3~30 的整数, 而 R'是氢或 CH₃; 和

(b-1)聚合这种聚合物电解质前体。

- 8. 根据权利要求 7 的方法, 其中聚合物电解质前体还含有作为交联剂的 N, N-(1, 4-亚苯基) 二马来酰亚胺, 基于 100 重量份的聚合物电解质前体, 其含量为 0.01~50 重量份.
- 20 9. 根据权利要求7的方法,其中(b-1)步骤中聚合反应温度为60~100℃。
 - 10. 一种具有一个阴极、一个阳极和插在阴极和阳极之间的隔膜的锂电池,其中隔膜是一种网状结构中含有聚合物凝胶电解质的绝缘树脂板,这种聚合物电解质是通过聚合含有式 1 所示的聚合物、式 2

所示的交联剂和由锂盐和非水性有机溶剂组成的电解液的聚合物电解质前体制备的:

[式 1]

$$CH_2OCH_2CH=CH_2$$

$$--(CH_2CH_2O)_x$$

$$CH_2$$

$$CH_2$$

$$CH_2$$

$$CH_2$$

$$O(CH_2CH_2O)_2R$$

[式 2]

5

20

$$\begin{array}{ccc} R' & R' \\ H_2C = C & C = CH_2 \\ O = C - O(CH_2CH_2O) & C = O \end{array}$$

其中 x 是 0.1~0.6mol, y 是 0.1~0.8mol, z 是 0.1~0.8mol, 10 R 是含有 1~6个碳原子的烷基, n 是 3~30的整数, 而 R'是氢或 CH₃.

11. 根据权利要求 10 的锂电池, 其中式 1 所示聚合物的重均分子量为 5 000~2 000 000, 基于 100 重量份的聚合物电解质前体, 其含量为 2~10 重量份.

12. 根据权利要求 10 的锂电池, 其中式 2 所示的交联剂的重均 15 分子量为 258~500 000, 基于 100 重量份的聚合物电解质前体, 其 含量为 0.01~50 重量份。

13. 根据权利要求 10 的锂电池, 其中聚合物电解质前体还含有作为交联剂的 N, N-(1, 4-亚苯基)二马来酰亚胺, 基于 100 重量份的聚合物电解质前体, 其含量为 0.01~50 重量份。

14. 根据权利要求 10 的锂电池,其中非水性有机溶剂选自碳酸异丙烯酯、碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯和碳酸乙、烯酯中的至少一种。锂盐 LiC104、LiBF4、LiPF6、LiCF3SO3、LiN(CF3SO2)2中的至少一种。

15. 根据权利要求 10 的锂电池, 其中电解液的含量, 基于

100 重量份的聚合物电解质前体,为 40~98 重量份。

16. 根据权利要求 10 的锂电池, 其中绝缘树脂板由聚乙烯树脂、聚丙烯树脂, 或将其结合使用而制得的, 该绝缘树脂板的孔隙率为40~80%, 厚度为 10~30 µ m.

17. 一种制作锂电池的方法,包括以下步骤:

(a-2)在阴极和阳极之间插入一个具有网状结构的绝缘树脂板,制成电极装置,并把其放入电池外壳中;

(b-2) 把含有式 1 所示的聚合物、式 2 所示的交联剂和由锂盐和非水性有机溶剂组成的电解液的聚合物电解质前体注入装有电极装置的电池外壳中, 使之浸入具有网状结构的绝缘树脂板:

[式1]

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\\ ---(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_X---(\text{CH}_2\text{CHO})_{\bar{y}}--(\text{CH}_2\text{CHO})_{\bar{z}}\\ \text{CH}_2\\ \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{R} \end{array}$$

[式 2]

15

5

10

$$H_2C=C$$
 $C=CH_2$
 $C=C$
 $C=CO$

其中 x 是 $0.1 \sim 0.6 \text{mol}$, y 是 $0.1 \sim 0.8 \text{mol}$, z 是 $0.1 \sim 0.8 \text{mol}$, R 是含有 $1 \sim 6$ 个碳原子的烷基, n 是 $3 \sim 30$ 的整数, 而 R'是氢或 CH_3 ,

- 20 (c-2)聚合从(b-2)步骤中获得的产物,形成聚合物凝胶电解质。
 - 18. 根据权利要求 17 的方法, 其中聚合物电解质前体还含有作为交联剂的 N, N-(1, 4-亚苯基)二马来酰亚胺, 基于 100 重量份的聚合物电解质前体, 其含量为 0.01~50 重量份。

19. 根据权利要求 17 的方法, 其中(c-2)步骤的聚合反应温度为 60~100°C.

说明书

聚合物凝胶电解质、采用该聚合物凝胶电解质的锂电池,和生产这种电解质和电池的方法

技术领域

5

10

15

30

本发明涉及一种聚合物凝胶电解质和采用这种电解质的锂电池,更具体地,本发明涉及在电池中通过聚合作用生成的聚合物凝胶电解质,以及生产这种聚合物凝胶电解质的方法,本发明还涉及通过使用含有这种聚合物凝胶电解质的隔离器,改进了高速充/放电特性的锂电池,以及生产这种锂电池的方法。

背景技术

锂蓄电池采用液态电解质或固态电解质,特别是聚合物电解质.由于锂蓄电池采用了聚合物电解质,就不会由于电解液的泄漏而损毁设备,并且电解质自身作为一种隔膜,使电池小型化,也使高能密度电池得以实现。由于具有这些优势,可将使用这种聚合物电解质的锂蓄电池,例如用作便携式电子设备和计算机存储备份的电源,这引起了人们极大的关注。

例如,在美国专利 5 952 126 中描述了一种使用聚合物电解质作为隔膜的锂蓄电池,该专利中聚合物电解质含有的聚合物基质由 N-异丙基丙烯酰胺和聚乙二醇二甲基丙烯酸酯的共聚物以及一种电解液组成。聚合物基质和电解液被制成薄膜插入阴极和阳极之间。另外,形成聚合物基质的组合物包括聚乙二醇和/或二甲基丙烯酸酯,这种组合物可以更进一步地在制作电极时加入。

然而,上述锂蓄电池的制作是相当困难的。而且,由于电解液的 25 含量低,阴阳电极之间的离子电导率退化,反过来影响了电池的性 能,例如由于高速充/放电特性的低容量。

发明内容

本发明的第一和第二个目的是提供一种聚合物凝胶电解质, 该电解质具有优良的机械强度, 和使用较多量的电解液改进了电极之间的离子电导率, 同时本发明还提供制作这种聚合物凝胶电解质的方法。

本发明的第三和第四个目的是提供一种锂电池, 通过使用这种聚

合物凝胶电解质, 使这种锂电池具有改进的高速充/放电特性, 还提供了制作这种锂电池的方法。

为了实现第一个目的,通过聚合包含式1所示的聚合物、式2所示的交联剂和由锂盐和非水性有机溶剂组成的电解液的聚合物电解质前体,制备得到聚合物凝胶电解质:

[式 1]

$$CH_2OCH_2CH=CH_2$$

$$---(CH_2CH_2O)_X---(CH_2CHO)_Y---(CH_2CHO)_Z$$

$$CH_2$$

$$CH_2$$

$$O(CH_2CH_2O)_2R$$

[式 2]

10

$$R'$$
 $H_2C=C$
 $C=CH_2$
 $C=CH_2$
 $C=C$

其中, x 是 $0.1 \sim 0.6$ mol, y 是 $0.1 \sim 0.8$ mol, z 是 $0.1 \sim 0.8$ mol, R 是含有 $1 \sim 6$ 个碳原子的烷基, n 是 $3 \sim 30$ 的整数, 而 R'是氢或 CH₃.

为了实现第二个目的,提供制造聚合物凝胶电解质的方法,该方 15 法包括以下步骤:

(a-1)通过混合式 1 所示的聚合物、式 2 所示的交联剂和由锂 盐和非水性有机溶剂组成的电解液制备聚合物电解质前体:

[式 1]

$$CH_2OCH_2CH=CH_2$$
 $---(CH_2CH_2O)_X$
 $---(CH_2CH_2O)_X$
 $---(CH_2CH_2O)_X$
 $---(CH_2CH_2O)_X$
 $---(CH_2CH_2O)_X$
 $---(CH_2CH_2O)_X$
 $---(CH_2CH_2O)_X$

[式 2]

$$\begin{array}{ccc} R' & R' \\ H_2C = C & C = CH_2 \\ O = C - O(CH_2CH_2O) & C = O \end{array}$$

其中, x 是 0.1~0.6mol, y 是 0.1~0.8mol, z 是 0.1~0.8mol, 5 R 是含有 1~6 个碳原子的烷基, n 是 3~30 的整数, 而 R'是氢或 CH₃; 和

(b-1)聚合这种聚合物电解质前体。

为了实现第三个目的,提供一种具有阴、阳极并且在这两极之间插入了一个隔膜的锂电池,其中隔膜是一种包含聚合物凝胶电解质的 网状结构的绝缘树脂板,这种聚合物电解质是通过聚合包含式 1 所示的聚合物、式 2 所示的交联剂和由锂盐和非水性有机溶剂组成的电解液的聚合物电解质前体来制备的:

[式 1]

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\\ ---(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{X}---(\text{CH}_2\text{CHO})_{y}---(\text{CH}_2\text{CHO})_{z}\\ \text{CH}_2\\ \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{R} \end{array}$$

15

[式 2]

$$\begin{array}{ccc}
R' & R' \\
H_2C = C & C = CH_2 \\
O = C - O(CH_2CH_2O) & C = O
\end{array}$$

其中 x 是 0.1~0.6mol, y 是 0.1~0.8mol, z 是 0.1~0.8mol, 20 R 是含有 1~6 个碳原子的烷基,n 是 3~30 的整数,而 R'是氢或 CH₃。 为了实现第四个目标,提供一种锂电池制作方法,包括以下步骤: (a-2)通过在阴极和阳极之间插入一个具有网状结构的绝缘树

脂板而形成电极装置,将该电极装置装入电池外壳(b-2)把包含式1 所示的聚合物、式2所示的交联剂和由锂盐和非水性有机溶剂组成的 电解液的聚合物电解质前体注入装有该电极装置的电池外壳,使聚合 物电解质前体浸入具有网状结构的绝缘树脂板。

[式 1]

5

$$CH_2OCH_2CH=CH_2$$

$$--(CH_2CH_2O)_X--(CH_2CHO)_Y--(CH_2CHO)_Z$$

$$CH_2$$

$$CH_2$$

$$O(CH_2CH_2O)_2R$$

[式 2]

$$H_2C=C$$
 $C=CH_2$
 $C=CH_2$
 $C=C$

10

其中 x 是 0.1-0.6 mol, y 是 0.1-0.8 mol, z 是 0.1-0.8 mol, R 是含有 1-6 个碳原子的烷基, n 是 3-30 的整数,而 R'是氢或 CH_s,和 (c-2) 聚合由 (b-2) 获得的产物而生成聚合物凝胶电解质.

优选式 1 所示的聚合物重均分子量为 5 000~2 000 000, 基于 100 重量份聚合物电解质前体, 其含量为 2~10 重量份.

式 2 所示的交联剂的重均分子量优选 258~500 000, 基于 100 重量份聚合物电解质前体, 其含量优选为 0.01~50 重量份.

基于 100 重量份聚合物电解质前体,聚合物电解质前体还可以含有作为交联剂的 N, N-(1, 4-亚苯基)二马来酰亚胺 0.01~50 重量 20 份.

在本发明中,非水性有机溶剂优选自碳酸异丙烯酯、碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯和碳酸乙烯酯的至少一种,锂盐选自 LiClo₄、LiBF₄、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂的至少一种。

而且, 基于100重量份聚合物电解质前体, 电解液的含量优选为

40~98 重量份.

5

10

15

20

25

优选,绝缘树脂板由聚乙烯树脂、聚丙烯树脂或将其结合使用形成,其孔隙率为40~80%,厚度为10~30μm。

在制备聚合物电解质和锂电池时,聚合温度优选为 60~100℃。

附图说明

参照附图,通过详细描述本发明的优选实施方案,本发明的上述目的和优势会更加明显:

图 1 中的曲线表示本发明的实施例 1~4 制成的锂蓄电池的标准充/放电循环特性。

图 2 中的曲线表示本发明的实施例 1 制成的锂蓄电池的放电-速率性能。

具体实施方式

本发明中,聚合物凝胶电解质用作隔膜,或使用具有网状结构的 绝缘树脂板和在基质中含有聚合物凝胶电解质的板。因为聚合物电解 质在板的网状结构中以凝胶形式存在,所以不会发生电解液的泄漏。 而且,离子运动性自由度比使用纯固态电解质时更大,有利于阴极和 阳极之间的离子电导。

绝缘树脂板用作聚合物电解质的载体,并维持了隔膜的强度。这种绝缘树脂板的详细例子包括聚乙烯树脂、聚丙烯树脂,或将其结合使用.这里,绝缘树脂板的厚度优选为 10~30μm,孔隙率优选为 40~80%.如果绝缘树脂板的厚度超过 30μm, 电池性能可能退化。如果绝缘树脂板的厚度小于 10μm, 可能发生微小短路。如果孔隙率大于80%, 电池性能可能退化。如果孔隙率小于 40%, 隔膜就很难制造,那是不希望的。

制备绝缘树脂板网状结构中含有的聚合物电解质,是通过聚合含有式 1 所示的聚合物、式 2 所示的交联剂的聚合物电解前体和由锂盐和非水性有机溶剂组成的聚合物电解质前体,或聚合加有 N,N-(1,4-亚苯基)二马来酰亚胺作为交联剂的聚合物电解质前体而得到的。

[式1]

$$CH_2OCH_2CH=CH_2$$

$$--(CH_2CH_2O)_X--(CH_2CHO)_Y--(CH_2CHO)_Z$$

$$CH_2$$

$$CH_2$$

$$O(CH_2CH_2O)_2R$$

[式 2]

5

$$\begin{array}{ccc}
R' & R' \\
H_2C = C & C = CH_2 \\
O = C - O(CH_2CH_2O) & C = O
\end{array}$$

其中 x 是 $0.1 \sim 0.6 \text{mol}$, y 是 $0.1 \sim 0.8 \text{mol}$, z 是 $0.1 \sim 0.8 \text{mol}$, R 是含有 $1 \sim 6$ 个碳原子的烷基, n 是 $3 \sim 30$ 的整数, 而 R'是氢或 CH₃.

式 1 所示 R 的详细例子包括甲基、乙基等。式 2 所示交联剂的详 10 细例子包括聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯等。

聚合物电解质前体的聚合温度优选 60-100 C. 如果聚合温度高于 100 C, 电解液会发生不希望的蒸发. 如果聚合温度低于 60 C, 式 1 所示的聚合物与式 2 所示的交联剂之间的交联反应不会发生.

根据本发明,用聚合物凝胶电解质制备锂电池的方法现详细描述 15 如下。

首先,采用制造锂电池的普通方法分别制备阴极和阳极。这里, 金属锂复合氧化物或硫化物用作阴极活性材料,金属锂、碳材料或石 墨用作阳极活性材料。

将具有网状结构的绝缘树脂板插入所得到的朋极和阳极之间并 20 卷起来或堆叠起来,由此就形成了一个电极装置。

其后,把形成的电极装置放入电池外壳中。然后把聚合物电解质前体注入装有电极装置的电池外壳中,使聚合物电解质前体浸入绝缘树脂板。这里,适宜在减压条件下进行聚合物电解质前体的注入。

聚合物电解质前体是通过混合式 1 所示的聚合物、式 2 所示的交

联剂和由锂盐和有机溶剂组成的电解液而制得的。另外,在聚合物电解质前体中可以加入聚合引发剂和聚合催化剂,以利于式1所示的聚合物和式2所示的交联剂之间的交联反应。

聚合引发剂的详细例子包括偶氮二丁腈(AIBN),它是一种热聚合引发剂,基于100重量份的式1所示聚合物,优选使用0.01~5重量份的聚合引发剂.聚合催化剂的详细例子包括过氧化苯甲酰,基于100重量份式1所示的聚合物,优选使用0.01~10重量份的聚合催化剂.

式 1 所示的聚合物的重均分子量优选为 5 000~2 000 000, 基 10 于 100 重量份的聚合物电解质前体, 其含量优选为 2~10 重量份.

式 2 所示的交联剂的重均分子量优选为 258~500 000, 基于 100 重量份的聚合物电解质前体, 其含量优选为 0.01~50 重量份。

式1所示的聚合物和式2所示的交联剂的重均分子量和含量取决于聚合物电解质前体的粘度和聚合反应后的电池性能。

15 优选,非水性有机溶剂是选自碳酸异丙烯酯、碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯和碳酸乙烯酯的至少一种。作为锂盐,优选使用 LiC104、LiBF4、LiPF6、LiCF3SO3、LiN(CF3SO2)2中的至少一种。基于100重量份的聚合物电解质前体,由锂盐和非水性有机溶剂组成的电解液含量优选为 40~98 重量份。如果电解液的含量亿元的含量分,聚合反应不能够发生;如果电解液的含量低于40重量份,电池性能可能变差,这是不希望的。

为了增加包含板的聚合物电解质的机械强度,优选进一步把 N, N-(1, 4-亚苯基)二马来酰亚胺加入到聚合物电解质前体中作为交联剂,基于 100 重量份的聚合物电解质前体,其含量优选为 0.01~50 重量份。

基于100重量份的聚合物电解质前体,由锂盐和非水性有机溶剂组成的电解液含量优选为40~98重量份。

25

下一步,加热电池外壳,该电池外壳中装有网状结构的绝缘树脂板,其中浸入聚合物电解质前体。这里,加热温度根据式1所示的聚30 合物和式2所示的交联剂的类型稍有变化,优选温度为60~100℃。如果加热温度高于100℃,电解液就会蒸发;如果加热温度低于60℃,聚合反应就不会发生,这是不希望的。

加热后,聚合物电解质前体中的聚合物和交联剂发生聚合,生成 聚合物凝胶电解质,由此形成了包含板的聚合物电解质。

本发明的锂电池的类型并不特别限定,在本发明中,锂原电池和 锂蓄电池都有实施方案。

现在通过下面的实施例来描述本发明,但本发明并不仅限于此。实施例1

94重量份的 LiCoO₂、3重量份的 Super-P 和 3 重量份的聚偏 1,1-二氟乙烯 (PVDF) 溶解于 80 重量份的 N-甲基-2-吡咯烷酮,制成阴极活性物质料浆。把这种阴极活性物质料浆涂于 4.9cm 宽、147μm 厚的铝(A1) 箔上,然后干燥、压制并削成预定形状,就此制成阴极。

89.8 重量份的 mezophase 碳纤维 (MFC) (Petoca Ltd., 日本)、0.2 重量份的草酸和 10 重量份的 PVDF 溶解于 120 重量份的 N-甲基-2-吡咯烷酮,制成阳极活性物质料浆。把这种阳极活性物质料浆涂于5.1cm宽、178μm厚的铜箔上,然后干燥、压制并削成预定形状,就此制成阳极。

把宽为 5.35cm、厚为 18 µm、孔隙率为 60%的聚乙烯隔膜(Asahi Chemical Industry Co., Ltd.) 插入到阴极和阳极之间,并卷起来形成电极装置. 把电极装置放入电池外壳中, 减压, 然后把下述的 5.6 克聚合物电解质前体注入减压电池外壳中.

把 3 克式 1 所示的、重均分子量为 1 000 000 的聚合物(Daiso Co., Ltd.) 加入到 97 克含有 1.15M LiPF₆、 EC:DMC:DEC 重量比为 3:3:4 的电解液中制成聚合物电解质前体,溶解并加入 1 克重均分子量为 330 的聚乙二醇二甲基丙烯酸酯,混合。然后向混合物中加入 0.5 克 AIBN 并混合均匀。

此后,产物放入恒温水浴中,70℃下维持 2h,并将其加热使聚合物电解质前体进行热聚合反应,由此得到一个 18µm厚的包含板的聚合物电解质和锂蓄电池。

实施例 2

. 5

.10

15

20

25

30

采用与实施例 1 相同的方式作成锂蓄电池,除了在制取聚合物电解质前体期间,使用 91 克含有 1.15M LiPF。 EC:DMC:DEC 在混合物中重量比为 3:3:4 的电解液 (Ube Industries, Ltd.),并使用 6克聚乙二醇二甲基丙烯酸酯。

采用与实施例 1 相同的方式作成锂蓄电池,除了还更进一步向聚合物电解质前体中加入 0.1 克 N,N-(1, 4-亚苯基)二马来酰亚胺。

实施例 4

采用与实施例 1 相同的方式作成锂蓄电池,除了把宽为 5.35cm、5 厚为 18μm、孔隙率为 60%的聚乙烯隔膜 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.) 插入到阴极和阳极之间,并层叠形成电极装置。

实施例 5

把 3 克式 1 所示的、重均分子量为 1 000 000 的聚合物(Daiso Co., Ltd.) 加入到 97 克含有 1.15M LiPF6、EC:DMC:DEC 重量比为 3:3:10 4 的电解液(Ube Industries, Ltd.)中,溶解并加入 1 克重均分子量为 330 的聚乙二醇二甲基丙烯酸酯,混合。然后向混合物中加入 0.5 克 AIBN 并混合均匀,制成聚合物电解质前体。把聚合物电解质前体涂于载体薄膜上,干燥,然后加热至 70℃。然后,把产物从载体薄膜上剥离下来,由此制成聚合物凝胶电解质。

实施例 6

15

20

25

采用与实施例 1 相同的方式作成聚合物凝胶电解质,除了在制作聚合物电解质前体时,使用 91 克含有 1.15M LiPF₆、EC:DMC:DEC 在混合物中重量比为 3:3:4 的电解液 (Ube Industries, Ltd.)和 6克聚乙二醇二甲基丙烯酸酯.

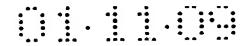
实施例 7

采用与实施例 1 相同的方式作成聚合物凝胶电解质,除了进一步向聚合物电解质前体中加入 0.1克 N, N-(1, 4-亚苯基)二马来酰亚胺。

评价实施例 5~7 制得的聚合物凝胶电解质的离子电导率和机械 强度。

评价测试表明,实施例 5~7 制得的聚合物凝胶电解质的离子电导率良好,即大约为 0.0001~0.001S/cm, 其机械强度也优良, 这意味着具有良好的可使用性。

图1显示的是本发明实施例1~4制成的锂蓄电池的标准充/放电30 循环特性,图2显示的是本发明实施例1制成的锂蓄电池的放电-速率性能。这里,充电条件如下。首先,在0.2C用恒流法充电至4.2V,并在4.2V恒压下保持2.5h。然后,放电至2.75V切断。



并在 4.2V 恒压下保持 2.5h. 然后, 放电至 2.75V 切断.

5

参照图 1,可以证实实施例 1~4制成的锂蓄电池的标准充/放电循环特性是优良的.参照图 2,实施例 1制成的锂蓄电池在中等速率 1C、低速率 0.5C 和高速率 2C 时能维持优良的放电性能.

本发明的锂蓄电池降低了电极和电解质之间界面处的电阻,通过 将由式1所示的聚合物和式2所示的交联剂,在绝缘的绝缘树脂板的 网状结构中发生交联作用制成的聚合物凝胶电解质用作隔膜,改进了 电极之间的离子电导,并改进了高速充/放电特性。 45.

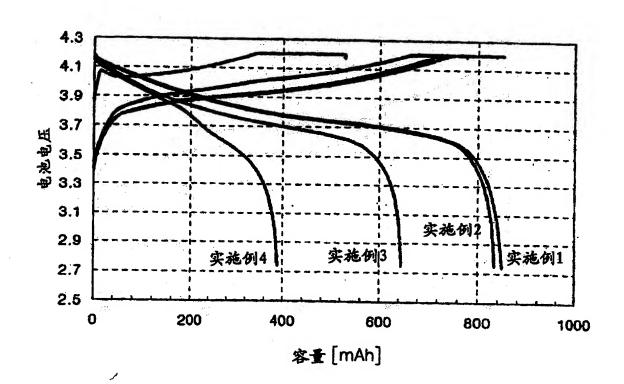


图 1



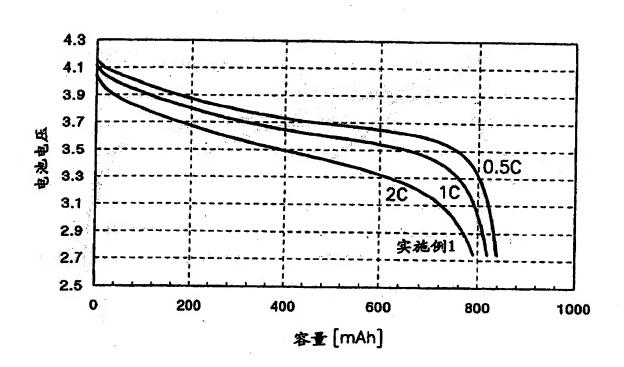


图 2